

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

- (19) Japan Patent Office (JP)
(11) Patent Application Publication
(12) Laid-open Patent Application Publication (A) S 62-297463

(51) Int. Cl. ⁴	Identification Code	File No.
C 23 C 14/34		8520-4K
C 22 F 9/20		G-6554-4K
C 22 C 1/04		E-7511-4K
27/02	103	6411-4K
C 23 C 13/13		8520-4K

(43) Publication Date: 12/24/1987
Examination not yet requested
Number of Inventions: 3 (Total of 11 pages)

(54) Name of Invention: High-purity Metallic Tantalum Target and Manufacturing Method Thereof

(21) Patent Application: S 61-133802
(22) Application Date: 6/11/1986

(72) Inventor:
Iwao Kyono
Nippon Mining Co.
Central Research Laboratories
3-17-35 Niizominami, Toda City

(72) Inventor:
Hiroshi Hosaka
Nippon Mining Co.
Central Research Laboratories
3-17-35 Niizominami, Toda City

(72) Inventor:
Yaegashi Seiji
Nippon Mining Co.
Central Research Laboratories
3-17-35 Niizominami Toda City

(71) Applicant:
Nippon Mining Co.
1-12-32 Akasaka, Minato-ku, Tokyo

(74) Representative: Motoyuki Kurauchi, Patent Attorney, and one other

Specification

1. Name of Invention

High-purity Metallic Tantalum Target and Manufacturing Method Thereof

2. Patent Claims

- 1) A high-purity metal tantalum target, wherein the alkali metal concentration is no more than 50ppb, the radioactive element concentration is no more than 5 ppb, the transition metal concentration is no more than 3ppm, and the high-melting-point metal concentration is no more than 3 ppm.

- 2) A method for manufacturing a high-purity metal tantalum target, wherein the alkali metal concentration is no more than 50ppb, the radioactive element concentration is no more than 5 ppb, the transition metal concentration is no more than 3ppm, and the high-melting-point metal concentration is no more than 3 ppm, said method comprising:
 - (i) Production of an aqueous solution containing tantalum by dissolving metallic tantalum or tantalum pentoxide in hydrofluoric acid or a mixed acid solution containing hydrofluoric acid;
 - (ii) Separation of tantalum potassium fluoride crystals by adding an aqueous solution containing potassium ions to said tantalum-containing aqueous solution;
 - (iii) Sodium reduction on the recovered tantalum potassium fluoride crystals to produce a product including metallic tantalum powder, potassium fluoride, and sodium fluoride;
 - (iv) Rinsing of said product to recover the metallic tantalum;
 - (v) Production of a metallic tantalum ingot by pressure forming and sintering, and then fusing, the recovered metallic tantalum powder; and
 - (vi) Processing the metallic tantalum ingot into a target.
- 3) A method according to Claim 2, characterized by the pressure forming and sintering, and then melting being performed through cold isobaric pressurization and hot isobaric pressurization and electron beam melting.
- 4) A method for manufacturing a high-purity metal tantalum target, wherein the alkali metal concentration is no more than 50ppb, the radioactive element concentration is no more than 5 ppb, the transition metal concentration is no more than 3ppm, and the high-melting-point metal concentration is no more than 3 ppm, said method comprising:
 - (i) Production of an aqueous solution containing tantalum by dissolving metallic tantalum or tantalum pentoxide in hydrofluoric acid or a mixed acid solution containing hydrofluoric acid;
 - (ii) Separation of tantalum potassium fluoride crystals by adding an aqueous solution containing potassium ions to said tantalum-containing aqueous solution;
 - (iii) Production of a tantalum hydrate through adding the separated tantalum gallium fluoride crystals into an ammonia solution, producing an aqueous solution containing tantalum by dissolving the separated tantalum hydrate in hydrofluoric acid, separating tantalum potassium fluoride crystals by adding an aqueous solution containing potassium to said aqueous tantalum solution, and repeating the process as necessary;
 - (iv) Sodium reduction on the recovered tantalum potassium fluoride crystals to produce a product including metallic tantalum powder, potassium fluoride, and sodium fluoride;
 - (v) Rinsing of said product to recover the metallic tantalum;
 - (vi) Production of a metallic tantalum ingot by pressure forming and sintering, and then fusing, the recovered metallic tantalum powder; and
 - (vii) Processing the metallic tantalum ingot into a target.
- 5) A method according to Claim 4, characterized by the pressure forming and sintering, and then melting being performed through cold isobaric pressurization and hot isobaric pressurization and electron beam melting.

3. Detailed Explanation of the Invention

Area of Application in Industry

The present invention relates to high-purity metallic tantalum (Ta) targets and manufacturing methods thereof, and in particular, relates to high-purity metallic tantalum targets used in sputtering in order to fabricate tantalum oxide layers (Ta_2O_5 layers) for use in semiconductor devices, along with the manufacturing method thereof. In the Ta_2O_5 layer that is fabricated using the tantalum target of the present invention, the impurities that can have a damaging

effect on the semiconductor device are reduced to extremely small quantities, which is extremely desirable in insulating layers in semiconductor devices. In addition, the tantalum target according to the present invention is desirable in the fabrication of electrodes for ICs.

Background of the Invention

Conventionally, the silicon oxide layers (SiO_2 layers) have been used as the interlayer insulating layers between electrode interconnects in semiconductor devices; however, the performance of silicon oxide layers is inadequate for the thinner insulating layers that go along with the higher levels of integration in ICs, so there have been many attempts to use tantalum oxide layers (Ta_2O_5 layers) because of the higher dielectric constant. There is also an intense focus at present on this high-dielectric constant Ta_2O_5 as a dielectric for capacitors for large-scale MOS DRAM (Dynamic Random Access Memory). This type of Ta_2O_5 layer typically is fabricated through sputtering a tantalum target in an argon-oxygen mixed-gas ambient; however, the sputtered Ta_2O_5 thin films tend to pass leakage currents because they contain many trap nucleation sites. The cause of the leakage current is thought to be mainly due to residual impurities. Consequently, in order to reduce the leakage current, it is necessary to reduce the residual impurities.

Furthermore, in order to improve the reliability of the performance of the semiconductor device elements, it is necessary to reduce impurities such as:

- (1) Alkali metals such as Na, K, and Li,
- (2) Radioactive elements such as U and Th,
- (3) Transition metals such as Fe, Cr, Ni, and Mn.

The alkali metals such as Na are highly mobile in the gate insulation layers, damaging the interfacial properties, while radioactive elements such as U have a fatal effect on the reliability properties of the elements due to the alpha rays radiated from the elements. Fe and other transition metals also compromise the reliability of the operation. For these reasons, in materials used to structural VLSI circuits, it is imperative that alkali metals, radioactive elements, transition metals, and other impurities be reduced.

In addition to the aforementioned Ta_2O_5 insulating layer, there is also research underway regarding the use of metallic tantalum layers for electrode layers such as LSI gate electrodes, source electrodes, and drain electrodes. Conventionally, conventional polycrystalline silicon has been used as this type of electrode, but, because of an awareness of problems with signal propagation delays and problems with the fabrication of MOS elements using a self-alignment method, there is a great deal of testing into the use of high-melting-point metals with lower resistance than polycrystalline silicon, and active testing of silicides thereof. One powerful candidate metal, along with tungsten and molybdenum, etc., is tantalum. These tantalum electrodes, of course, also require reduced concentrations of the impurities such as described above.

Whether metallic tantalum is used or whether tantalum oxides are used, the layers are typically formed using sputtering methods and vapor deposition methods. In sputtering methods, a metal target plate is bombarded with argon ions to cause it to discharge the metal, where the metal that is discharged accumulates on a substrate opposite the target. On the other hand, in electron beam vapor deposition methods, a vapor source is melted by an electron beam to cause vapor deposition. As a result, the purity of the layer produced is determined by the purity of the target plate or of the vapor source. Consequently, the creation of a high-purity metal tantalum layer or a Ta_2O_5 layer requires high purity levels in the sputtering target plate or the electron beam vapor deposition source used as the raw material. Note that in this description, plate-shaped tantalum materials or other shapes of tantalum materials used as sputter sources or vapor deposition sources will be termed, inclusively, "tantalum targets."

Prior Art and Problems Therein

The tantalum targets available on the market today are formed, sintered, and then fused from off-the-shelf metallic tantalum powder with a purity of 99.9%, after which mechanical processing is performed to manufacture the tantalum target. The impurity levels are, typically, no more than 100ppb for alkali metals such as Na and K, no more than 5ppb for radioactive elements such as U, and no more than 1ppm for transition metals such as Fe, Ni, Cr, and Mn, and there are no particular problems with these impurity levels.

However, recently, the existence of high-melting-point metal impurities such as Nb, Mo, W, Sr, and Hf have attracted attention as well. The inclusion of Nb in tantalum targets available on the market is in the order of tens of ppm, and the concentrations of Mo, W, Zr, etc., is between 1 and 10ppm. The amount of these high melting-point metal impurities is two orders of magnitude higher than in the other materials such as silicon and molybdenum comprising the IC. As a result, if the amounts of these impurities included in the material are not reduced by two orders of magnitude, then the material would not be appropriate for use in electronic device element structures, which require increasingly high levels of reliability.

The Object of the Invention

In view of the above, the object of this invention is to establish a method for manufacturing a high-purity metal tantalum target with extremely low concentrations of high melting-point metals included therein, in addition to extremely low levels of alkali metals, radioactive elements, and transition metals.

Summary of the Invention

The result of extensive investigations directed at this object was the conclusion that it is impossible, when eliminating the high melting-point metal impurities, to use a wet method of crystal formation for eliminating the high melting-point metal impurities from the tantalum (and tantalum compounds) sold on the market today. While it is possible to eliminate alkali metals and transition metals through the use of an electron beam melting process, the high melting-point metals cannot be eliminated through electron beam melting. One may consider several methods as wet refining methods. For example, one may consider first a (1) ion replacement method and (2) a solvent distillation method. However, in the (1) ion replacement method, even though it is possible to separate the Nb, Mo, W, Zr, and Ti, because Ta is the element to be deposited, such a process is thought to be costly and thought to have low productivity. The solvent distillation process of (2) is a process that is performed in industry with MIBK as the distilling material, but because the ignition temperature of the solvent is low, there are safety problems with this method.

Given the above, the present inventors determined that the use of a discrete crystal process that uses a differences in solubility to cause the tantalum compounds to crystallize first in a wet refining process, followed by a reduction of the tantalum compound produced is the optimal process for producing tantalum powder, and so the present inventors performed more research on these processes. The result was that an excellent refining effect was obtained through educing tantalum potassium fluoride crystals (K_2TaF_7) followed by sodium reduction.

The high-purity tantalum powder obtained through this type of wet refining can be made into a final tantalum target through the use of a forming/sintering/fusing manufacturing process followed by a machining process. The highest purity level is obtained through the use of an electron beam method as the method for fusing.

Ultimately, an ultra high-purity tantalum target is produced with an alkali metal concentration of no more than 50ppb, a radio active element concentration of no more than 5ppb, a

transition metal concentration of no more than 3ppm, and a high melting-point metal concentration of no more than 3ppm.

In this way, the present invention is a high-purity metal tantalum target wherein the alkali metal concentration is no more than 50ppb, the radioactive element concentration is no more than 5ppb, the transition metal concentration ratio is no more than 3ppm, and the high melting-point metal concentration is no more than 3ppm, and is a method for manufacturing the same, providing a method for manufacturing a high-purity metal tantalum target, where said method includes:

- (i) Production of an aqueous solution containing tantalum by dissolving metallic tantalum or tantalum pentoxide in hydrofluoric acid or a mixed acid solution containing hydrofluoric acid;
- (ii) Separation of tantalum potassium fluoride crystals by adding an aqueous solution containing potassium ions to said tantalum-containing aqueous solution;
- (iii) Sodium reduction on the recovered tantalum potassium fluoride crystals to produce a product including metallic tantalum powder, potassium fluoride, and sodium fluoride;
- (iv) Rinsing of said product to recover the metallic tantalum;
- (v) Production of a metallic tantalum ingot by pressure forming and sintering, and then fusing, the recovered metallic tantalum powder; and
- (vi) Processing the metallic tantalum ingot into a target.

In order to increase the refining effect, a step can be added between the steps (ii) and (iii), above, wherein there is production of a tantalum hydrate through adding the separated tantalum gallium fluoride crystals into an ammonia solution, producing an aqueous solution containing tantalum by dissolving the separated tantalum hydrate in hydrofluoric acid, separating tantalum potassium fluoride crystals by adding an aqueous solution containing potassium to said aqueous tantalum solution, and repeating the process as necessary;

In the present invention, "alkali metal" indicates the metals belonging to the IA group in the periodic table, represented by Na, K, and Li. "Radioactive elements" indicate elements that can radiate, such as U, Th, and so forth. "Transition metals" refers to those [ILLEGIBLE] transition elements that are metal elements with relatively low melting points, including Fe, Cr, Ni, and Mn. The "high melting-point metals" indicate the [ILLEGIBLE] transition metals that have relatively high-melting-points, including Nb, Mo, W, Zr, and Hf.

Detailed Explanation of the Invention

Figures 1 to 3 show a fundamental flow chart of the present invention, along with a preferable example embodiment thereof. These are referenced in the explanation below.

As described above, the tantalum targets on the market include high melting-point impurities even in the order of several dozen ppm. As the method for refining these high melting-point metal impurities out, metallic tantalum or a tantalum compound such as pentoxy tantalum, as sold on the market, is used as the starting material, and the material must be put into a wet refining process that begins with dissolving the material to form an aqueous solution. First, for the purposes of explanation (while referencing Figure 1), the impurities to be removed in the wet refining process are, primarily, high melting-point metals and radioactive elements, and here tantalum potassium fluorine crystals (K_2TaF_6 [ILLEGIBLE]) are obtained. Next, said crystals are subjected to sodium reduction to produce a high-purity tantalum powder. After drying, the high-purity tantalum powder is formed and sintered, preferably, using cold isobaric pressure (CIP) or hot isobaric pressure (HIP), after which it is fused, preferable through the use of electron beam (EB) melting. Here the elements with vapor pressures higher than that of tantalum (in other words, alkali metals, radioactive elements, and transition metals) are removed. The tantalum ingot thus produced is machined and finished into a tantalum target.

It can be said that the characteristic features of the present invention are, fundamentally, that the invention combines a wet refining process and a dry process, where radioactive elements and high melting-point metals are removed in the former, and alkali metals, radioactive elements, and transition metals are also removed in the later.

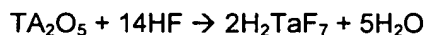
These processes will be explained separately. (See Figures 2 and 3):

(I) Tantalum Source Material

For the raw materials for the tantalum, materials that are as pure as possible and that can be dissolved easily in acid or alkali are preferable. Typically off-the-shelf metallic tantalum powder or pentoxide tantalum (Ta_2O_5) is used. Conversely, tantalum compounds such as tantalum potassium fluoride can also be used.

(II) Dissolution

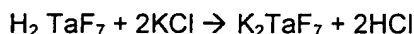
Although a method of dissolving in alkali or methods using a variety of inorganic acids can be listed as methods for dissolving, a preferable method is to use a hydrofluoric acid that can dissolve [the material] at a relatively low temperature of no more than 100°C and that can produce K_2TaF_7 crystals. Fundamentally for metal tantalum powder, mixed acids of, for example, hydrofluoric acid and nitric acid is used, where Ta_2O_5 is dissolved in hydrofluoric acid. The following reaction occurs for Ta_2O_5 :



The amount of hydrofluoric acid used should be at least the theoretical amount, and more preferably, 13 to 15 times the theoretical amount should be used. Additionally, the dissolution temperature should be at least 60°C , or more preferably, at least 80°C . When the amount of the hydrofluoric acid used is less than the amount described above, or if the dissolution temperature is less than the temperature described above, the Ta_2O_5 will be difficult to dissolve, affecting the efficiency.

(III) Obtaining the Crystals

The tantalum-containing aqueous solution is filtered to separate out the solid impurities. The solution for causing a formation of the crystals is gradually added to the solution containing potassium ions such as KCl. K_2TaF_7 is produced through the following reaction:



The amount of potassium chloride used when crystallizing the tantalum potassium fluoride is at least one times the theoretical amount, and preferably between 11 and 14 times the theoretical amount. Also the temperature should be at least 60°C , and, preferably between 80°C and 95°C . If the amount of potassium chloride used is less than what is described above, the crystallization rate of the tantalum potassium fluoride will be diminished. On the other hand, if the temperature is lower than that which is described above, the tantalum potassium fluoride crystals will be too small, making them difficult to filter and rinse.

After filtering the tantalum potassium fluoride crystals, the crystals are rinsed thoroughly in a potassium fluoride solvent until the pH reaches about 5 to 6, after which the material is dried.

If further refining is desired, aqueous ammonia is added to the tantalum potassium fluoride crystals to generate tantalum hydride, where tantalum hydride is precipitated,

rinsed, and dried to produce tantalum pentoxide. A tantalum-containing aqueous solution obtained by again dissolving said tantalum pentoxide in hydrofluoric acid is added to a solution containing potassium ions to produce tantalum potassium fluoride crystals. After rinsing and filtering, the material is rinsed in a potassium fluoride solvent, and is then dried. In some cases, the step described above is repeated.

In the wet processing described above, clean, chemical resistant tools, such as the reaction vessel and the filter, should be used, and the water and chemicals used should also be of high purity levels.

(IV) Reduction

The high purity tantalum potassium fluoride crystals obtained in the wet processes described above are then reduced. The tantalum potassium fluoride can be reduced easily using highly-reactive metals such as Ti, Al, Mg, or Na; however, for industrial purposes, it is Na that is usually used as the reducing agent. The same is true in this invention. Na does not form a compound with Ta, and so a Na reduction method is used because the Na does not contaminate the metal Ta product and because it is relatively easy to eliminate the NaF byproduct.

There are no particular constraints pertaining to the Na reduction, and conventional methods may be used. The following equation shows the reaction between the tantalum potassium fluoride and the Na, a reaction that is exothermic:



In the reaction above, an alkali halide such as NaCl is usually added as a diluting agent in order to reduce the temperature and stabilize the reaction.

After the reaction, the metal tantalum powder, the sodium fluoride, and the potassium fluoride products will be precipitants at the bottom of the reaction chamber.

The products that are recovered are first rinsed in ethanol, rinsing away any unreacted metallic sodium as sodium ethylate, after which warm water is used to eliminate the sodium fluoride and the potassium fluoride. After obtaining the metal tantalum powder, an appropriate rinsing process, such as a pressurized [sic – hot?] water rinse, a hydrofluoric acid rinse, an ammonia rinse, or an acetone rinse is performed, after which the material is dried.

Just as described above, the reactor vessel, the chemicals, and the environment must be clean.

(V) Pressure Forming, Sintering, and Fusing

The high-purity metal tantalum powder obtained by reducing the tantalum potassium fluoride is sent to an appropriate forming process so as to produce a tantalum ingot. The alkali metals, radioactive elements, and transition elements must be eliminated during fusing. Although refining technologies such as vacuum melting can be used to eliminate the impurities, the use of an electron beam melting process, with its excellent effectiveness in eliminating impurities, is preferred.

The product that is supplied to the electron beam melt must be free of the risk of internal air bubbles or contamination, and a pressurized die with a high apparent density should be used.

For example, the tantalum powder is loaded into a cylinder made from an appropriate material, and is subjected to cold isobaric compression using a compressive force between 1000 and 1600 kg/cm². The molded material thus obtained is put into a mild steel container, is heated to a high temperature, and while outgassing under a vacuum, the mild steel container is sealed. The sealed mild steel container is placed in an isobaric pressurized device during heating, and is sintered at between 1000 and 1500°C under a pressure of between 900 and 1500 kg/cm². After cooling, when the sintered tantalum unit is removed from the mild steel container, the unit makes a suitable electrode for use in electron beam melting. Next the sintered tantalum electrode is melted and fused using an electron beam to produce a tantalum ingot. The electron beam fusing can be repeated two or three times as necessary.

(VI) Machining

The tantalum ingot obtained is finally machined into a tantalum target of an appropriate shape. A conventional method is used in the shaping process, while using caution to prevent contamination during cutting and surface finishing.

The high purity metal tantalum target produced in this way is a high quality unit with an alkali metal concentration of no more than 50ppb, a radioactive element concentration of no more than 5ppb, a transition metal concentration of no more than 3ppm, and a high melting-point metal concentration of no more than 3ppm.

A Ta₂O₅ layer is fabricated using sputtering in a mixed argon-oxygen gas environment, for example, using this tantalum target. The Ta₂O₅ layer obtained does not contain damaging impurities, and thus it is possible to ensure excellent performance and operating reliability in semiconductor devices using the Ta₂O₅ layers. Incidentally, the result of using the tantalum target of the present invention to fabricate a MOS capacitor with a Al/Ta₂O₅/P-Si structure using reactive sputtering in an Ar-O₂ mixed gas was a device wherein the leakage current was extremely small when compared to conventional devices.

Effects of the Invention

The present invention contributes to the progress of the electronics industry by making it possible to produce high-quality constituent parts, such as insulating layers and electrodes, in semiconductor devices that have ever-increasing levels of integration.

Example of Embodiment

11kg of off-the-shelf tantalum pentoxide powder was obtained, and after mixing with 18kg of high purity 50% hydrofluoric acid in a Teflon reactor vessel for 10 hours at a temperature of 80°C, the material was filtered using a 0.2μm Teflon Millipore filter to separate out the solid impurities to produce an aqueous solution containing tantalum.

Next 3kg of high-grade potassium chloride was dissolved in 18 liters of ultra pure water, and added gradually to 6 liters of the tantalum-containing aqueous solution after heating to 80°C to educe tantalum potassium fluoride crystals. Afterwards, a Teflon filter was used to separate the crystals, and the tantalum potassium fluoride crystals were rinsed with an aqueous solution containing 100g/l concentration of potassium fluoride.

After the tantalum potassium crystals were dried, they were heated and reduced using metallic sodium in an iron reaction chamber to produce metallic tantalum powder, potassium fluoride, and sodium fluoride. In other words, 5.50kg of tantalum potassium fluoride and 2.0kg of metallic sodium were used in a reduction process in an argon gas ambient heated to 800°C and then held at 800°C for three hours. Afterwards, the excess Na was removed using

the argon, and after a hot water rinse was used to remove the potassium fluoride and the sodium fluoride, an aqua regia rinse or a hydrofluoric acid rinse was performed to remove the impurities, after which the materials were dried to produce the metallic tantalum powder.

The metallic tantalum powder was formed using cold isobaric pressure at 1500 kg/cm² and then sintered using hot isobaric pressure 1000kg/cm² at 1400°C for one hour, after which the results were melted and fused, using an electron beam, to produce a high purity metallic tantalum target after machining. The resulting concentrations of impurities in the high-purity metallic tantalum target were as shown in Table 1.

Table 1

	Na/Ta	K/Ta	U/Ta	Fe/Ta	Nb/Ta	Mo/Ta	W/Ta	Zr/Ta
Tantalum pentoxide raw material	ppm --	ppm --	ppm <0.002	ppm <2.4	ppm 10	ppm 0.24	ppm 2.9	ppm <0.6
Tantalum potassium fluoride crystals	--	-	<0.003	<3	<1	<0.4	<0.6	<0.4
Metal tantalum powder	60	52	0.001	110	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2
The metal tantalum target of the present invention	<0.02	<0.02	<0.001	0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2
A metal tantalum target available on the market	<0.05	<0.05	<0.001	0.1	50	2	10	1

As is clear from Table 1, the high-purity metallic tantalum target obtained in the present invention has a purity level of at least 99.999%, and when compared to the metallic tantalum targets available on the market, a high-purity metallic tantalum was obtained wherein, in particular, the high melting-point metals such as Nb, Mo, W, and Zr, each had concentrations of no more than 1ppm.

4. Simple Explanation of Drawings

Figure 1 shows a basic flow chart of the tantalum target manufacturing method according to the present invention.

Figure 2 shows a flow chart for an example of embodiment of the process from the raw material Ta₂O₅ powder to the K₂TaF₇ crystal manufacturing.

Figure 3 shows a flow chart of an example of embodiment from the K₂TaF₇ crystal through to the manufacturing of the Ta powder.

Name of Representative: Motoyasu Kuranaka
Representative: Hiroshi Kazema

(Insert Fig. 1 on Page 324)

1. Ta source material (chemical compound)
2. HF mixture
3. Dissolution
4. Ta solution
5. K-ion solution
6. Crystallization
7. Removal of radioactive elements and high-melting-point metals
8. High-purity Ta chemical compound (K_2TaF_7)
9. Na reduction
10. High-purity Ta powder
11. Formation/sintering
12. Melting/Fusing
13. Removal of alkali metals and transition metals
14. Ta ingot
15. Machining
16. High-purity Ta target

Insert Fig. 2 on Page 325

1. HF dissolution
2. Filtering
3. HF solution
4. KCl solution
5. K_2TaF_7 crystallization
6. KF solution
7. Filtering/rinsing of cake until Ph is approximately 5 to 6
8. K_2TaF_7 crystals (wet)
9. Drying
10. K_2TaF_7 crystals (dry)
11. Material to be reduced

Insert Fig. 3 on Page 325

12. K_2TaF_7 crystals (dry)
13. Na reduction
14. Product
15. Ethanol
16. Na removal
17. Water or hot water
18. Water rinse
19. Removal of NaF, KF, NaCl until the Ph is about 8
20. Ta powder
21. Aqua regia
22. Aqua regia rinse
23. HF solution (about 1.5%)
24. HF rinse
25. NH_4OH solution (about 4%)
26. Ammonia rinse
27. ELS acetone
28. Acetone rinse
29. Drying
30. Ta powder

Amendment
7/13/1987

To: Patent Office Director: Kunio Ogawa
Name of Case: 1986 Patent Application 133802
Name of Invention: High Purity Metallic Tantalum Target and Manufacturing Method Thereof.
Amended By:

Relation to the Case:	Patent Applicant
Name:	Nippon Mining Co.
Representative:	
Name:	Motoyasu Kurachi, Patent Attorney (6781) [JUSTIFY??]
Address:	Yushi Kogyo Kaikan, 3-13-11 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo
Telephone:	273-6436
Representative:	
Name:	Hiroshi Kazema, Patent Attorney (8577)
Address:	Same as above

Parts Subjected to Amendment:

Details description of the patent, drawings.

Details of Amendments: As attached.

The patent application 61-133802 specification shall be amended as follows:

1. Page 7, line 6: Correct "conventionally, this type of electrode" to say "as this type of electrode".
2. Page 8, line 5: Correct " Ta_2O_2 " to read " Ta_2O_5 ".
3. Page 10, line 6: Correct "Ti" to be "Hf".
4. Page 11, line 8: Correct "tantalum target" to be "target made of tantalum."
5. Page 16, line 5: Replace "filter" with "filter" [SPELLED DIFFERENTLY IN JAPANESE]
6. Page 15, line 6: Correct "solution for crystallization" to be "crystallizing solution".
7. Page 16, line 19: Correct "filter" to read "filter" [SPELLED DIFFERENTLY IN JAPANESE]
8. Page 18, line 19: Correct "pressurized water rinse" to read "aqua regia rinse".
9. Page 18, line 20: Correct "ammonia rinse acetate rinse" to read "ammonia rinse, acetate rinse".
10. Page 9, line 2: Insert the following description between the end of the sentence and the beginning of the next sentence:

"This is because the inventors came to the realization that the high leakage current in the tantalum oxide was caused by electrical conductivity of the oxides of high-melting point metals and, in particular molybdenum and tungsten.."

11. Page 24, Table 1: Modify as shown below.
12. Replace Figure 3 with the attachment.

Table 1 (Units: ppm by weight)

	Na/Ta	K/Ta	U/Ta	Fe/Ta	Ni/Ta	Cr/Ta	Nb/Ta	Mo/Ta	W/Ta	Zr/Ta	Si/Ta
Tantalum pentoxide raw material	--	--	<0.002	<2.4	0.05	0.1	10	0.24	2.9	<0.6	--
Tantalum potassium fluoride crystals	--	--	<0.003	<3	--	--	<1	<0.4	<0.6	<0.4	--
Metal tantalum powder	60	52	0.001	110	0.7	0.8	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	--
The metal tantalum target of the present invention	<0.02	<0.02	<0.001	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	0.1
A metal tantalum target available on the market	<0.05	<0.05	<0.001	0.1	--	--	50	2	10	1	--

Insert Fig. 3 on Page 325

12. K_2TaF_7 crystals (dry)
13. Na reduction
14. Product
15. Ethanol
16. Na removal
17. Water or hot water
18. Water rinse to remove NaF, KF, NaCl
19. Ta powder
20. Aqua regia
21. Aqua regia rinse
22. HF solution (about 1.5%)
23. HF rinse
24. NH_4OH solution (about 4%)
25. Ammonia rinse
26. ELS acetone
27. Acetone rinse
28. Drying
29. Ta powder



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-297463

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月24日

C 23 C 14/34
B 22 F 9/20
C 22 C 1/04
27/02
C 23 C 14/14

1 0 3

8520-4K
G-6554-4K
E-7511-4K
6411-4K
8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 高純度金属タンタル製ターゲットとその製造方法

⑮ 特 願 昭61-133802

⑯ 出 願 昭61(1986)6月11日

⑰ 発 明 者 京 野 巖 戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社総合研究
所内
⑱ 発 明 者 保 坂 広 司 戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社総合研究
所内
⑲ 発 明 者 八 重 樫 誠 司 戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社総合研究
所内
⑳ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区赤坂1丁目12番32号
㉑ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称

高純度金属タンタル製ターゲットとその製造方法

2 特許請求の範囲

1) アルカリ金属含有率が50 ppb以下、放射性元素含有率が5 ppb以下、遷移金属含有率が3 ppm以下そして高融点金属含有率が3 ppm以下であることを特徴とする高純度金属タンタル製ターゲット。

2) アルカリ金属含有率が50 ppb以下、放射性元素含有率が5 ppb以下、遷移金属含有率が3 ppm以下そして高融点金属含有率が3 ppm以下である高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法であつて、

(イ) 金属タンタル或いは五酸化タンタルをフッ化水素酸或いはフッ化水素酸を含む混酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、

(ロ) 該含タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、

(ハ) 回収したフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉末、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを含む生成物を生成せしめ、

(ニ) 該生成物を洗浄して金属タンタル粉末を回収し、

(ホ) 回収した金属タンタル粉末を加圧成型及び焼結し、続いて溶解することにより金属タンタルインゴットを形成し、そして

(ヘ) 金属タンタルインゴットをターゲットに加工することを包含する高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法。

3) 加圧成型及び焼結と続いての溶解が、冷間等圧加圧及び熱間等圧加圧とエレクトロンビーム溶解により行われる特許請求の範囲第2項記載の方法。

4) アルカリ金属含有率が50 ppb以下、放射性元素含有率が5 ppb以下、遷移金属含有率が3 ppm以下そして高融点金属含有率が3 ppm以下である高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法であつて、

(i) 金属タンタル或いは五酸化タンタルをフッ化水素酸或いはフッ化水素酸を含む混酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、

(ii) 該含タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、

(iii) 分離したフッ化タンタルカリウム結晶をアンモニア溶液中に添加してタンタル水和物を生成せしめ、そして分離したタンタル水和物をフッ化水素酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、該タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出し、そして必要に応じてこの工程を繰返し、

(iv) 回収したフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉末、フッ化カリ

ウム及びフッ化ナトリウムを含む生成物を生成せしめ、

(v) 該生成物を洗浄して金属タンタル粉末を回収し、

(vi) 回収した金属タンタル粉末を加圧成型及び焼結し、続いて溶解することにより金属タンタルインゴットを形成し、そして

(vii) 金属タンタルインゴットをターゲットに加工する

ことを包含する高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法。

5) 加圧成型及び焼結と続いての溶解が、冷間等圧加圧及び熱間等圧加圧とエレクトロンビーム溶解により行われる特許請求の範囲第4項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高純度金属タンタル(Ta)製ターゲット及びその製造方法に関するものであり、

特に半導体デバイス用のタンタル酸化膜

(Ta_2O_5 膜)の形成に用いられるスパッタ用の高純度金属タンタル製ターゲット及びその製造方法に関する。本発明タンタル製ターゲットを用いて形成された Ta_2O_5 膜は、半導体デバイスに有害な作用を与える不純物が極微量にまで低減されており、半導体デバイスにおける絶縁膜として非常に好適である。更に、本発明タンタル製ターゲットは、LSI電極膜形成にも好適である。

発明の背景

従来、半導体デバイスにおける電極配線層間の絶縁膜としてはシリコン酸化膜(SiO_2 膜)が用いられてきたが、LSIの高集積化に伴う絶縁膜の薄膜化のためにシリコン酸化膜では性能不足となり、もつと誘電率の高いタンタル酸化膜

(Ta_2O_5 膜)を用いようとする試みが盛んに行われている。また、大容量MOS d RAM

(dynamic Random Access Memory)のキャパシタ用誘電体として高誘電率の Ta_2O_5 に現在大きな注目が集められている。こうした Ta_2O_5 膜は

代表的にタンタル製ターゲットをアルゴン-酸素混合ガス中でスパッタすることにより形成されるが、スパッタ Ta_2O_5 薄膜は膜中に多くのトラップ中心を含むためリーク電流が流れやすい。リーク電流の原因としては、残留不純物がその主たるものとして考えられている。従つて、リーク電流を減少するためには、残留不純物の低減化が必要である。

更に、半導体デバイス素子の性能の信頼性を向上するために、

(1) Na, K, Li等のアルカリ金属、

(2) U, Th等の放射性元素、

(3) Fe, Cr, Ni, Mn等の遷移金属

のような不純物の低減化が必要である。Na等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動し、界面特性を劣化させ、又U等の放射性元素は該元素より放出する α 線によつて素子の動作信頼性に致命的影響を与える。Fe等の遷移金属も動作の信頼性を阻害する。これらの理由からアルカリ金属及び放射性元素ならびに遷移金属等の不純物の低

減化がVLSI構成材料としての使用における基本である。

上記Ta₂O₅絶縁膜とは別に、金属タンタル被膜を、LSIゲート電極、ソース電極、ドレン電極のような電極被膜として使用することも検討されつつある。従来、こうした電極としては従来多結晶シリコンが用いられてきたが、信号伝搬遅延の問題やセルフアライン法によるMOS素子形成の問題が認識され、多結晶シリコンより抵抗の低い高融点金属及びそのシリサイドを使用する試みが盛んに行われている。タングステン、モリブデン等と並んでタンタルもまたその有力な候補の一つである。こうしたタンタル電極においても、上記のような不純物の低減化が要求されるのはもちろんである。

金属タンタルにせよ、タンタル酸化物にせよ、その被膜は代表的にスパッタ法及び蒸着法により形成される。スパッタ法は金属のターゲット板にアルゴンイオンを衝突させて金属を放出させ、放出金属をターゲット板に対向した基板に堆積させ

Hf等の高融点金属不純物の存在にも注意が払われるようになった。市販タンタル製ターゲットのNb含有量は数十ppmでありそしてMo、W、Zr等は1～10ppmである。これら高融点金属不純物の含有量は、LSIの他構成材料であるシリコンやモリブデン等に較べて2桁以上高い値である。従って、その含有量を2桁以上低減させない限り、益々高い信頼性を要求される電子デバイス素子構成材料として不適格である。

発明の目的

以上の現状に鑑み、本発明は、アルカリ金属、放射性元素及び遷移金属のみならず、高融点金属含有量のきわめて低い、高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法の確立を目的とする。

発明の概要

上記目的に向け検討を重ねた結果、高融点金属不純物を除去するには、現在市販されているタンタル(化合物)粉から高融点金属不純物を除去する為の湿式精製の採用が不可欠との結論に至った。アルカリ金属や遷移金属は電子ビーム溶

融方法である。一方、電子ビーム蒸着法は、電子ビームにより蒸発源を溶解し、蒸着を行う方法である。従って、生成膜の純度はターゲット板或いは蒸発源の純度により決定されてしまう。従って、金属タンタル或いはTa₂O₅被膜の高純度化を図るためにはその原材料たるスパッタターゲット板或いは電子ビーム蒸着源の高純度化が必要である。尚、本明細書においては、スパッタ源或いは蒸着源としての板状その他の形態のタンタル材料を包括してタンタル製ターゲットと呼ぶ。

従来技術とその問題点

現在市販されているタンタル製ターゲットは、市販の純度99.9%の金属タンタル粉末を成型、焼結及び溶解した後、機械加工を行なうことにより製造されている。その不純物品位は、一般に、Na、K等のアルカリ金属が100ppb以下、U等の放射性元素が5ppb以下そしてFe、Ni、Cr、Mn等の遷移金属が1ppm以下であり、これら不純物品位については特に問題はない。

しかしながら、最近、Nb、Mo、W、Zr、

解工程の採用により除去可能であるが、高融点金属は電子ビーム溶解では除去できない。湿式精製法としては幾つかの方法が考慮しうる。例えば、①イオン交換法及び②溶媒抽出法が先ず考えられる。しかし、①のイオン交換法では、Nb、Mo、W、Zr、Tiとの分離は可能であるが、吸着対象元素がTaであるため、コスト高であり又生産性も低いと考えられる。②の溶媒抽出法は、工業的にMIBKを抽出剤として行なわれている方法であるが、溶媒の引火点が低いので、安全上の問題がある。

そこで、本発明者等は、湿式精製法として溶解度の差を利用してタンタル化合物を優先的に結晶させる分別結晶法を採用しそして生成タンタル化合物を還元してタンタル粉を生成するプロセスが最適との判断の下で、更に研究を重ねた。その結果、フッ化タンタルカリウム(K₂TaF₇)結晶の析出とナトリウム還元との採用によつて非常に良好な精製効果を得た。

こうして湿式精製して得られた高純度タンタル

粉末は、成型・焼結・溶融造塊工程と加工工程を経て最終タンタル製ターゲットに仕上げられる。溶解法としてエレクトロンビーム法の採用により一層の高純度化が図れる。

最終的に、アルカリ金属含有量が50 ppb以下、放射性元素含有量が5 ppb以下、遷移金属含有量が3 ppm以下そして高融点金属が3 ppm以下の超高純度タンタルターゲットが生成される。

斯くして、本発明は、アルカリ金属含有率が50 ppb以下、放射性元素含有率が5 ppb以下、遷移金属含有率が3 ppm以下そして高融点金属含有率が3 ppm以下であることを特徴とする高純度金属タンタル製ターゲット及びその製造方法として

(イ) 金属タンタル或いは五酸化タンタルをフッ化水素酸或いはフッ化水素酸を含む混酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、

(ロ) 該含タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、

工程を繰返す段階を追加することもある。

本発明において、アルカリ金属とは、周期表第ⅠA族に属する金属を指し、Na、K及びLiをもつて代表とする。放射性元素とは、U、Th等の放射能を有する元素を指す。遷移金属とは、広義の遷移金属のうちで比較的融点が高い金属元素を呼称し、Fe、Cr、Ni、Mnを包括する。高融点金属とは、広義の遷移金属のうちで比較的融点が高い金属元素を指し、Nb、Mo、W、Zr及びHfを包括する。

発明の具体的説明

第1～3図は、本発明の基本フローシート、及び好ましい実施法を例示する。以下、これらを参照しつつ説明する。

前述のように、市販のタンタル製ターゲットは不純物として高融点金属不純物を数十ppmまでも含有している。これら高融点金属不純物の精製方法としては、市販の金属タンタル或いは五酸化タンタルのようなタンタル化合物を出発材料として、それを溶解して水溶液化することから始まる湿式

(イ) 回収し、フッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉末、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを含む生成物を生成せしめ、

(ロ) 該生成物を洗浄して金属タンタル粉末を回収し、

(ハ) 回収した金属タンタル粉末を加圧成型及び焼結し、続いて溶解することにより金属タンタルインゴットを形成し、そして

(ニ) 金属タンタルインゴットをターゲットに加工する

ことを包含する高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法を提供する。本方法は、精製効果を増す為に上記(イ)と(ロ)との間に分離したフッ化タンタルカリウム結晶をアンモニア溶液中に添加してタンタル水和物を生成せしめ、そして分離したタンタル水和物をフッ化水素酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、該タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出し、そして必要に応じてこの工

程を繰返す段階を追加することもある。先ず概説すると(第1図参照)、湿式精製工程で除去される不純物は主として高融点金属及び放射性元素であり、ここで弗化タンタルカリウム(K_2TaF_7)結晶を得る。次いで該結晶をナトリウム還元して高純度タンタル粉を得る。高純度タンタル粉は、乾燥後成型及び焼結(好ましくは冷間等圧加圧(CIP)及び熱間等圧加圧(HIP))の工程を経由して溶解(好ましくはエレクトロンビーム(EB)溶解)される。ここで、タンタルよりも蒸気圧の高い元素、即ちアルカリ金属、放射性元素及び遷移金属が除去される。生成されるタンタルインゴットは加工によつてタンタル製ターゲットに仕上げられる。

本発明の特徴は、基本的に、湿式精製工程と乾式処理工程とを組合せ、前者において放射性元素及び高融点金属を除去しそして後者においてアルカリ金属、放射性元素及び遷移金属を除去するものと云うことが出来る。

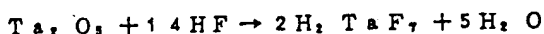
各工程について分説する(第2及び3図参照)：

(I) 原料タンタル

タンタル原料としては、酸またはアルカリに溶解し易く、できるだけ純度の高いものが好ましい。市販の金属タンタル粉末或いは五酸化タンタル(Ta_2O_5)粉末が代表的に用いられる。その他のフッ化タンタルカリウム等のタンタル化合物も使用可能である。

(II) 溶解

溶解法としては、アルカリ溶解法及び各種鉱酸による溶解法が挙げられるが、 100°C 以下の比較的低温で溶解可能でありしかも K_2TaF_7 結晶を生成するフッ化水素酸の使用が好ましい。基本的に、金属タンタル粉末はフッ化水素酸と硝酸等の混酸を使用しそして Ta_2O_5 粉末はフッ化水素酸で溶解する。 Ta_2O_5 の場合、次の反応が起る。



フッ化水素酸の使用量は理論量以上が好ましく、より好ましくは理論量の1.3倍から1.5倍までが好ましい。又溶解温度は 60°C 以上が好ましく、より好ましい温度は 80°C 以上である。フッ化水

洗浄し、次いで乾燥する。

更に精製が所望される場合は、フッ化タンタルカリウム結晶をアンモニア水に添加し、タンタル水和物を生成させ、該水和物を固液分離、洗浄及び乾燥し、五酸化タンタルを得る。該五酸化タンタルを再びフッ化水素酸で溶解し得られた含タンタル水溶液をカリウムイオンを含む溶液中に添加し、フッ化タンタルカリウムの結晶を得る。洗浄・ろ過後、フッ化カリウム溶液で洗浄し乾燥する。場合によつては、上記段階を繰り返す。

以上の湿式工程においては、反応容器、ろ過器等の取扱器具としては、耐薬品性の清浄なものが好ましく、また用水や薬品も高純度のものが好ましい。

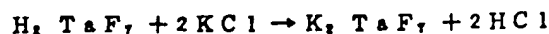
(IV) 還元

以上の湿式工程によつて得られた高純度フッ化タンタルカリウム結晶は還元される。フッ化タンタルカリウムは、Ti、Al、Mg、Na等の活性の強い金属によつて容易に還元されるが、工業的には一般にNaが還元剤として使用されている。

薬酸使用量が上記の量より少ない場合或は、溶解温度が上記の温度より低い場合は、 Ta_2O_5 の溶解性が劣り、収率に影響する。

(III) 結晶採取

含タンタル水溶液は、ろ過により固体不純物を分離する。生成する結晶化用液は、KCl等のカリウムイオンを含む溶液中に徐々に添加される。次の反応により K_2TaF_7 が生成する：

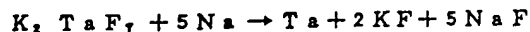


フッ化タンタルカリウム結晶化時の塩化カリウム使用量は、理論値の1倍以上で好ましくは1.1倍以上1.4倍までである。又温度は 60°C 以上でより好ましい温度は 80°C 以上 95°C までである。塩化カリウム使用量が上記の量よりも少ない場合は、フッ化タンタルカリウム結晶化率が低下する。他方温度が上記の温度より低い場合は、得られるフッ化タンタルカリウム結晶が微細となりろ過性及び洗浄性の悪化をまねく。

フッ化タンタルカリウム結晶をろ過後、フッ化カリウム溶液でpHが約5~6になるまで充分に

本発明においても、NaがTaと合金をつくらず、製品の金属Taを汚染しない点、副生するNaFの除去が比較的容易である点等をも考慮に入れ、Na還元法が採用された。

Na還元については特に制限はなく、従来の方が採用できる。フッ化タンタルカリウムとNaとの反応は次式で表わされ、発熱反応である。



上記反応において、反応温度を低下して反応を安定させるため、希釈剤としてNaCl等のアルカリハライドが通常添加される。

反応後、金属タンタル粉末、フッ化ナトリウム及びフッ化カリウムの生成物は反応容器の底に堆積する。

回収された生成物は常法により先ずエタノールにより未反応金属ナトリウムをナトリウムエチレートとして除去するべく洗浄され、続いて温水によりフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムが除去される。金属タンタル粉末を得た後、圧水洗浄、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄アセトン洗浄等の適

宜の洗浄が行われ、その後乾燥が為される。

反応容器、薬品及び環境を清浄化しておくべきことは前記の場合と同様である。

(V) 加圧成型及び焼結と溶解

フッ化タンタルカリウムを還元して得られた高純度金属タンタル粉末は、タンタルインゴットの作製の為適宜の造塊処理工程に供される。溶解時に、アルカリ金属、放射性元素及び遷移元素を除去することが必要である。そこで、不純物除去に適した真空溶解等の精製技術が使用しうるが、不純物除去効果の大きなエレクトロンビーム溶解法の採用が好ましい。

エレクトロンビーム溶解に供される成型体は、内部に包蔵気体がなく、かつ汚染のおそれのないことが必要であり、また見掛け密度の高い加圧成型体であることが望ましい。

例えば、タンタル粉末をテフロンのような適宜の材料製の筒に装入し、 $1000 \sim 1600 \text{ kg/cm}^2$ の圧力を用いて冷間等圧加圧が行われる。かくして得られた成型体を軟鋼容器に入れ、高温に

このタンタル製ターゲットを用いて例えばアルゴン酸素混合ガス中でスパッタすることにより Ta_2O_5 膜が形成される。得られる Ta_2O_5 膜は有害不純物を含まないので、使用される半導体デバイスの高い性能及び動作信頼性を保証する。因みに本発明のタンタル製ターゲットを使用して Ar-O_2 混合ガス中での反応スパッタにより $\text{Al/Ta}_2\text{O}_5/\text{p-Si}$ 構造の MOS キャパシタを製作した結果、リーク電流が従来のものより非常に少なくなった。

発明の効果

益々高集積化が進みつつある半導体デバイスにおいて信頼性の高い、絶縁膜、電極等の構成部品の作製を可能とし、電子工業の進歩に寄与する。

実施例

市販の五酸化タンタル粉末 11 kg を採取し、高純度の 50% フッ化水素酸 18 kg と共に、テフロン製反応槽内で、温度 80°C で 10 hr 攪拌しつつ溶解した後、 $0.2 \mu\text{m}$ テフロン製ミリボアフィルターで濾過し、固体不純物の分離を行ない、含タ

加熱し、真空にガスしながら軟鋼容器は密閉される。密閉した軟鋼容器は熱間等圧加圧装置に装入され、 $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度及び $900 \sim 1500 \text{ kg/cm}^2$ の圧力条件の下で焼結が行われる。冷却後、軟鋼容器よりタンタル焼結体取出される。これは、エレクトロンビーム溶解用に適した電極である。次いで、タンタル焼結体電極は、エレクトロンビーム溶解され、タンタルインゴットとなる。エレクトロンビーム溶解は、必要に応じ、2～3回繰返される。

(VI) 加工

得られたタンタルインゴットは、最終的に、所望の形態のタンタル製ターゲットへと加工される。塑性加工、切断及び表面仕上げは汚染防止に留意しつつ従来の方法により行われる。

こうして作製された超高純度金属タンタル製ターゲットは、アルカリ金属含有率が 50 ppb 以下、放射性元素含有量が、 5 ppb 以下、遷移金属含有量が 3 ppm 以下、そして高融点金属含有量が 3 ppm 以下の高品位のものである。

ンタル水溶液を得た。

次に、特級塩化カリウム 3 kg を超純水 18 l で溶解し、 80°C に加熱した後含タンタル水溶液 6 l を徐々に添加し、フッ化タンタルカリウム結晶を析出させた。その後、テフロン製濾布を用い分別分離し、フッ化タンタルカリウム結晶をフッ化カリウム濃度 100 g/l の水溶液で洗浄した。

次いで、フッ化タンタルカリウム結晶を乾燥後、鉄製の反応容器内で金属ナトリウムと共に加熱還元して、金属タンタル粉、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを生成した。即ち、フッ化タンタルカリウム 550 kg と金属ナトリウム 20 kg を使用し、アルゴンガス雰囲気中で 800°C まで加熱し次いで 800°C で 3 hr 保持し還元処理した。その後、過剰 Na をアルコールで除去し、温水洗浄によりフッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを除去した後、更に王水洗浄及びフッ化水素酸洗浄を行ない不純物を除去し、乾燥して金属タンタル粉末を得た。

この金属タンタル粉末を冷間等圧加圧 (1500

kg/cm²) 及び熱間等圧加圧、1 0 0 0 kg/cm² ×
 1 4 0 0 °C × 1 h r) により焼結体とし、これを
 エレクトロンビーム溶解し、加工後高純度金属タ
 ンタル製ターゲットを得た。該高純度金属タンタ
 ル製ターゲットの不純物含有量を表 - 1 に示す。

表 - 1

	Na/Ta	K/Ta	U/Ta	Fe/Ta	Nb/Ta	Mo/Ta	W/Ta	Zr/Ta
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
原料五酸化タンタル	—	—	<0.002	<24	10	0.24	2.9	<0.6
フッ化タンタルカリウム結晶	—	—	<0.003	<3	<1	<0.4	<0.6	<0.4
金属タンタル粉末	60	52	0.001	110	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2
本発明高純度金属タンタル製ターゲット	<0.02	<0.02	<0.001	0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2
市販金属タンタル製ターゲット	<0.05	<0.05	<0.001	0.1	50	2	10	1

表-1から明らかな如く、本発明で得られた高純度金属タンタル製ターゲットの純度は、99999%以上であり、市販金属タンタル製ターゲットと比較して特にNb、Mo、W、Zr等の高融点金属が夫々1 ppm以下と少ない高純度金属タンタルが得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のタンタルターゲット製造方法の基本フローシートを示す。

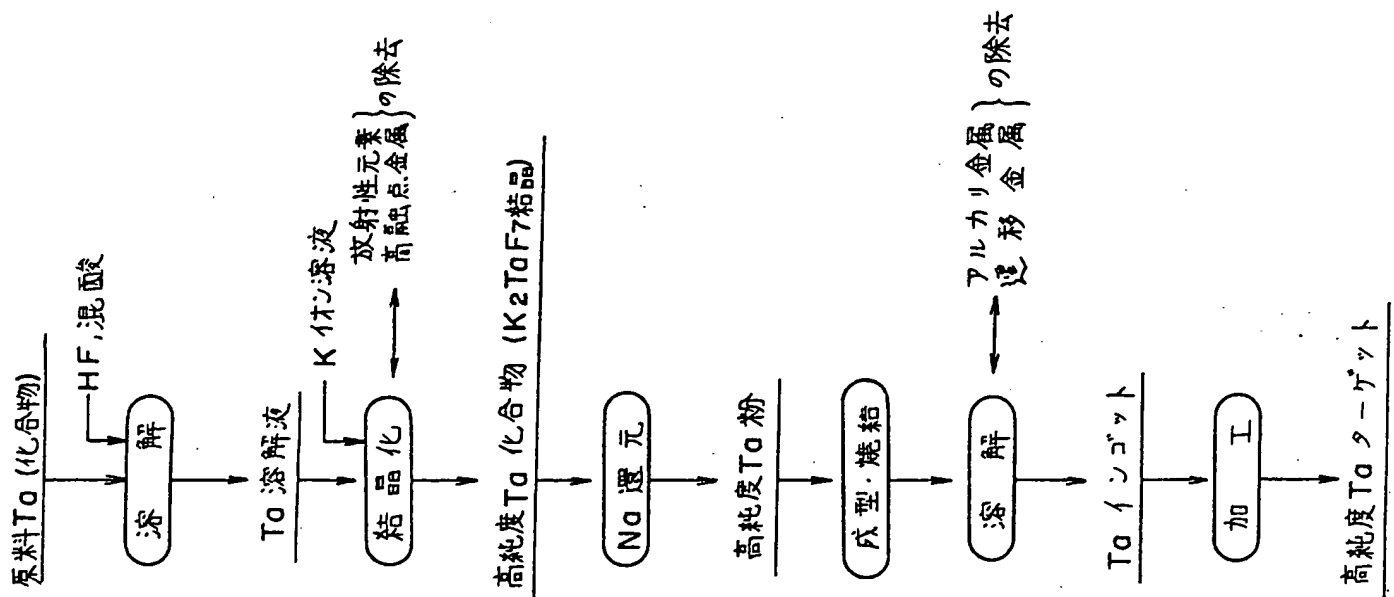
第2図は、原料Ta₂O₅粉からK₂TaF₇結晶製造までの実施例のフローシートを示す。

第3図は、K₂TaF₇結晶からTa粉製造までの実施例のフローシートを示す。

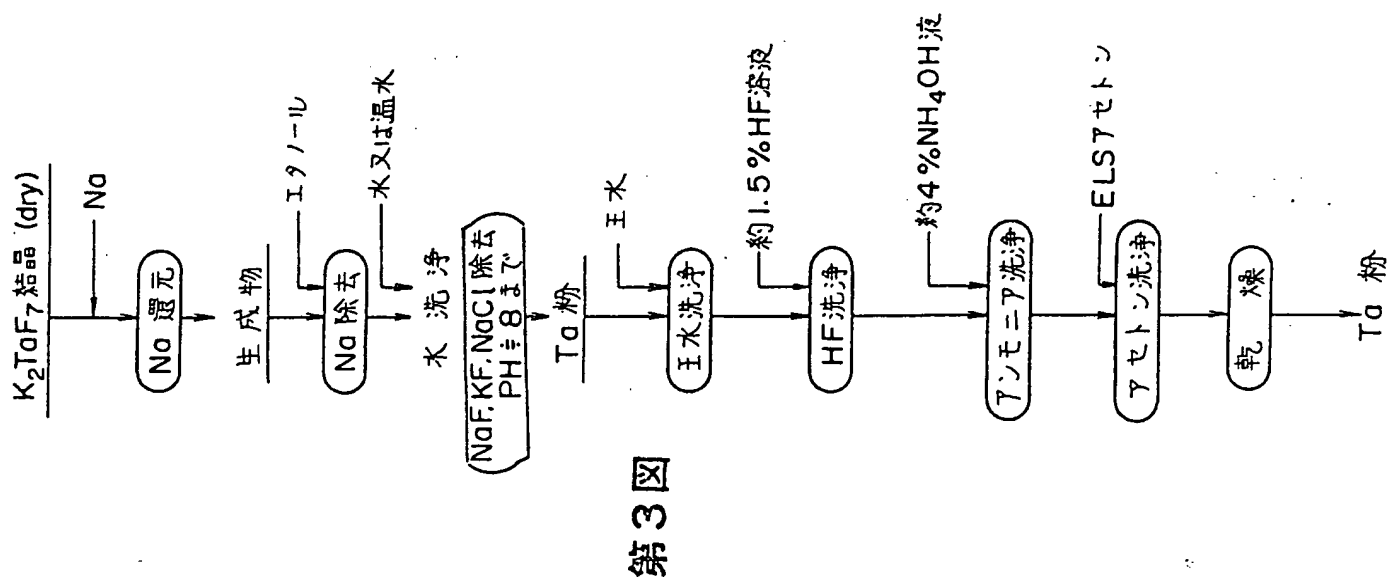
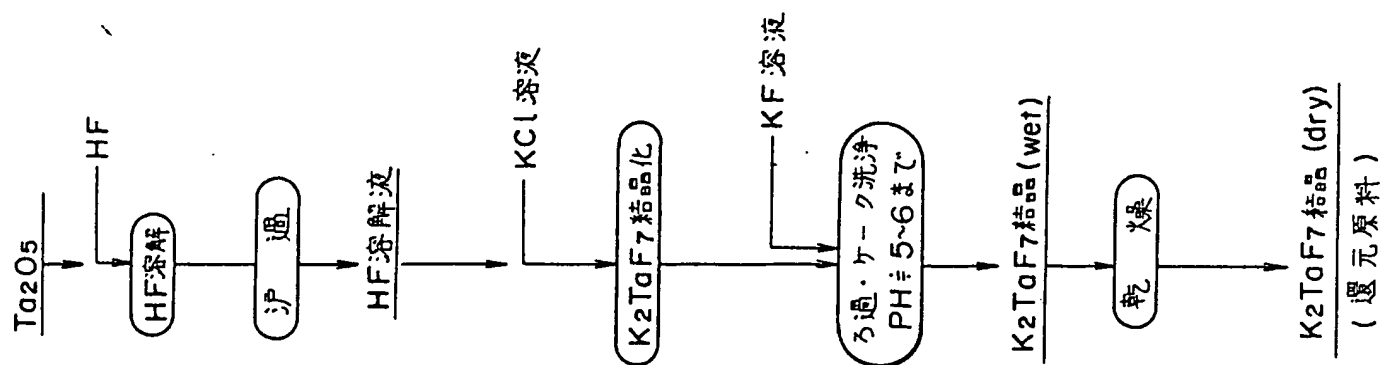
代理人の氏名 倉内 基



同 風間 弘 志



第1図



手 続 補 正 書

補正の対象

昭和62年 7月13日

明細書の発明の詳細な説明の欄

図 面

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

事件の表示 昭和61年 特 願第 133802号

発明の名称 高純度金属タンタル製ターゲットとその製造方法

補正をする者

事件との関係

特許出願人

名 称 日本鉱業株式会社

代 理 人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館
電 話 273-6436 番

氏 名 (6781) 井 理 士 倉 内 基 弘

同

住 所 同 上

氏 名 (8577) 井 理 士 風 間 弘 志

~~補正命令通知の日付~~~~補正により増加する発明の数~~方 式
密 封特願昭61-133802号明細書を次の通り
補正する。

- 1 第7頁、6行に「こうした電極としては従来」とあるを「こうした電極としては」と訂正する。
- 2 第8頁、5行に「Ta₂O₅」とあるを「Ta₂O₃」と訂正する。
- 3 第10頁、6行に「Ti」とあるを「Hf」と訂正する。
- 4 第11頁、8行に「タンタルターゲット」とあるを「タンタル製ターゲット」と訂正する。
- 5 第14頁、5行に「ろ過」とあるを「濾過」と訂正する。
- 6 第14頁、6行に「結晶化用液」とあるを「結晶化母液」と訂正する。
- 7 第14頁、19行に「ろ過後」とあるを「濾過後」と訂正する。
- 8 第18頁、19行に「圧水洗浄」とあるを「王水洗浄」と訂正する。
- 9 第18頁、20行に「アンモニア洗浄アセトン洗浄」とあるを「アンモニア洗浄、アセトン洗

浄」と訂正する。

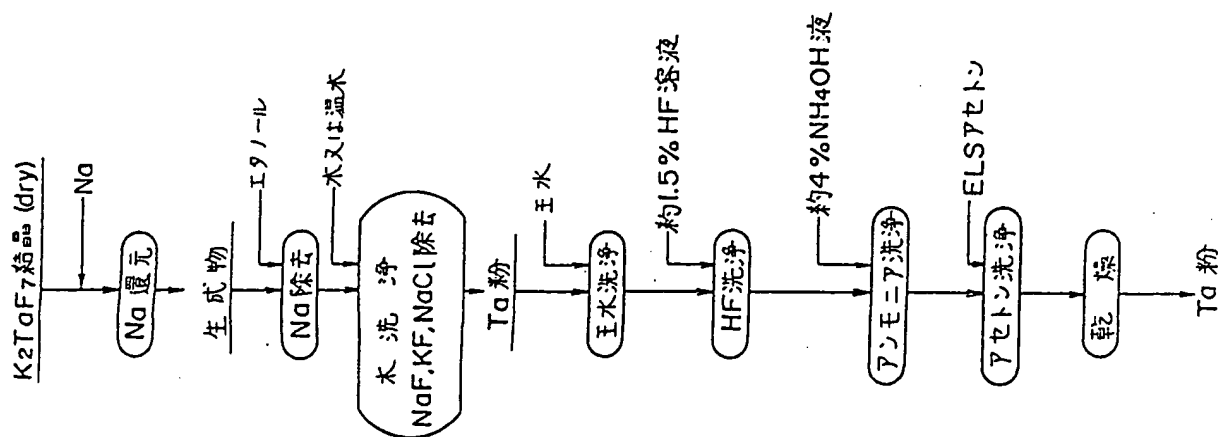
- 10 第9頁、2行「ようになつた。」と「市販」との間に次の記載を挿入する。

『これは、高融点金属の酸化物、特にモリブデンやタングステンの酸化物は電気伝導度が高く酸化タンタル膜のリーク電流の原因となることが新たに認識されるようになつたからである。』

- 11 第24頁表-1を別紙の通り改める。
- 12 第3図を添付のものと差替える。

表 - 1 (単位、重量 ppm)

	Na/Ta	K/Ta	U/Ta	Fe/Ta	Ni/Ta	Cr/Ta	Nb/Ta	Mo/Ta	W/Ta	Zr/Ta	Si/Ta
原料五酸化タンタル	-	-	<0.002	<24	0.05	0.1	10	0.24	2.9	<0.6	-
フッ化タンタルカリウム結晶	-	-	<0.003	<3	-	-	<1	<0.4	<0.6	<0.4	-
金属タンタル粉末	60	52	0.001	110	0.7	0.8	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	-
本発明高純度金属タンタル製ターゲット	<0.02	<0.02	<0.001	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	0.1
市販金属タンタル製ターゲット	<0.05	<0.05	<0.001	0.1	-	-	50	2	10	1	-



第3図